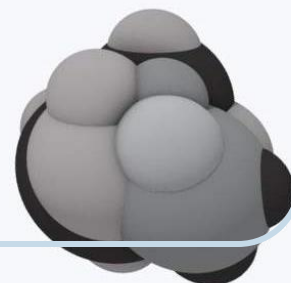




第一章 分析化學之本質

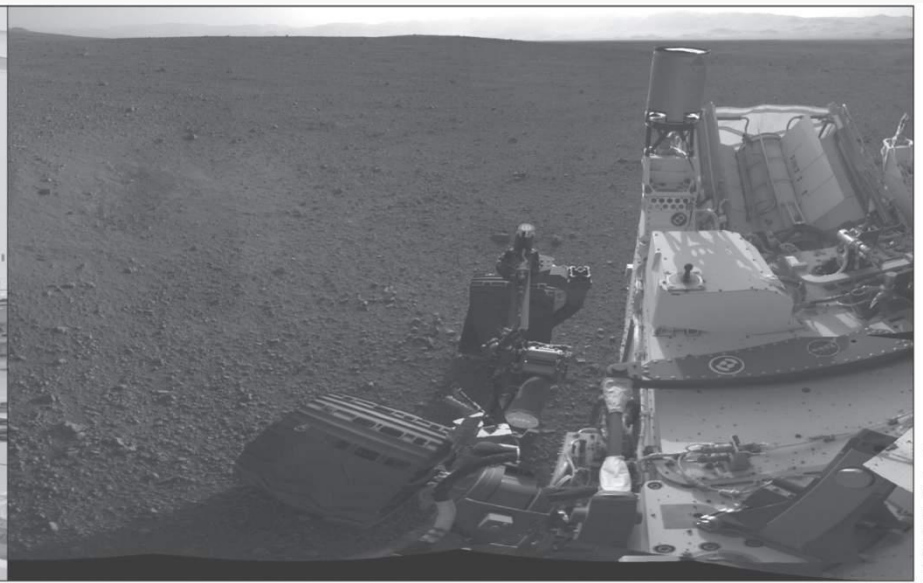


分析化學之本質

- 分析化學乃是一個量測科學，它包括了能夠被應用於科學、工程和醫學等所有相關領域的一系列極為有用的觀念和方法。



火星科學實驗室搭載的好奇號探測車。



2012年8月在蓋爾隕石坑由好奇號觀看火星景觀。

分析化學之本質

- 在分析研究工作中會需要定性與定量兩種訊息。
由**定性分析 (qualitative analysis)** 工作確立了樣品的各物種之化學種類。而**定量分析 (quantitative analysis)** 工作則以數字形式來量測出這些物種或**分析物 (analyte)** 的相對數量。



分析化學之本質

- **定性分析**可以說明樣品中所含有之元素與化合物的種類。
- **定量分析**可以表示出，在樣品中所含有之每一種物質的數量。
- **分析物**通常是指在樣品中被偵測的組成物。



分析化學之本質

- 在本教科書中，我們將會探究分析研究的定量方法、分離方法和這些操作的背景原理。而定性分析通常是分離步驟的其中一部分，並且能夠偵測出分析物的種類，所以它也是定量分析工作的一種必要協助方法。



1A 分析化學的角色

- 分析化學的應用性已經遍及工業、醫藥與所有科學領域。
- 定量分析測量工作也在化學、生化、生物、地質、物理和其他科學等許多研究領域中扮演著相當重要的角色。
- 許多化學學者、生化學者與醫藥化學學者也貢獻相當多時間在實驗室中，以收集他們有興趣並且也是很重要之系統的相關定量資料。在圖 1-1 中說明了，分析化學在這些領域與其他許多領域中所衍生的中心角色。



1A 分析化學的角色

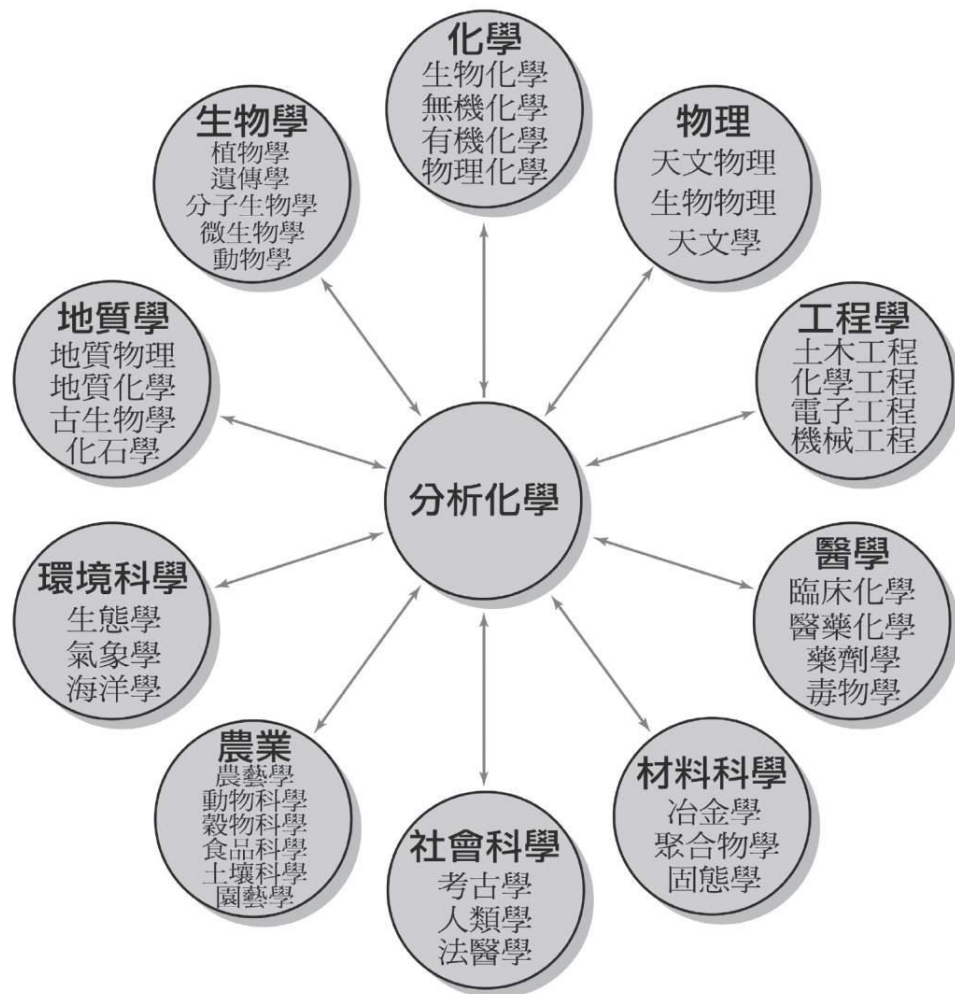


圖 1-1 分析化學、化學之各分支學門與其他科學領域等之間的關係。分析化學在圖示的中間位置代表其重要性，和它與許多其他學科之間的廣博交錯關係。



1A 分析化學的角色

- 對於圖中所列舉的許多科學領域而言，分析化學都是扮演著相似的角色。化學通常稱為是**核心科學**；因此化學位於圖中的正上方的位置，而分析化學則位於中心位置等全都顯示出這種的重要性。化學分析方法所呈現出的交錯複雜現象，也讓它在全世界之醫藥、工業、政府與學院等各種實驗室中成為其中的重要工具。



1B 定量分析方法

- 典型定量分析的結果可以藉由兩種量測結果而計算得知。其中之一是被分析樣品的質量或體積值。第二種則是和樣品中分析物含量呈現出正比關係的某些數量，例如質量、體積、光線強度或電荷值等各項。



1B 定量分析方法

- 在**重量分析方法 (gravimetric method)** 中，乃是測量分析物或與其化學相關之某些化合物的質量。
- 在**容積分析方法 (volumetric method)** 中，則是測量能與分析物充分反應完全之試劑溶液的體積值。
- 在**電分析方法 (electroanalytical method)** 中，會包括有例如電位、電流、電阻和電量等各種電學性質的量測工作。



1B 定量分析方法

- 在**光譜學方法 (spectroscopic method)** 中，是探索電磁輻射線與分析物原子或分子之間的相互作用，或者分析物之電磁輻射線放射現象。最後在許多各種不同方法中會偵測一些性質，譬如使用質譜法量測離子的質荷比、放射核種的衰變速率、反應熱、反應速率、樣品熱導性、光學活性和折射係數等各項。



1C 典型的定量分析方法

- 典型之定量分析方法包括如圖 1-2 所表示之流程中的一系列步驟。



1C-1 選擇方法

- 就如圖 1-2 所表示的，在任何定量分析方法中的必要之第一個步驟就是方法的選擇。
- 因此所選擇的方法通常是所需要之準確度，與可以使用於分析操作的時間和金錢兩方面的妥協結果。
- 與經濟因素有關的第二個思考點則是待分析樣品的數目。
- 在最後，方法的選擇經常多少也會受到樣品之複雜性和樣品中組成物多寡兩者所影響。



1C-1 選擇方法

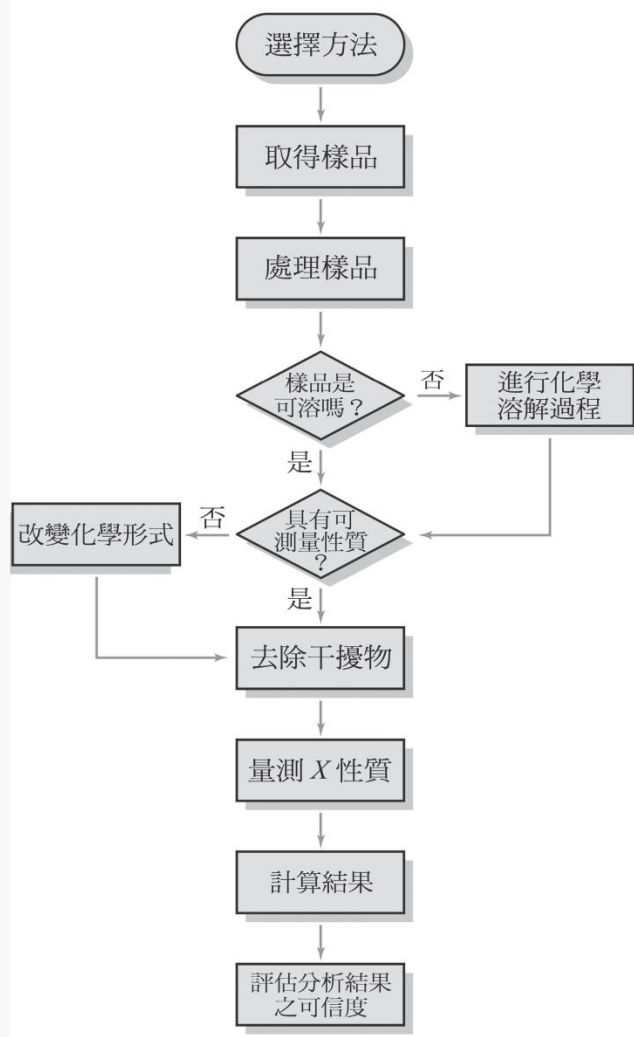


圖 1-2 定量分析方法之各個步驟的流程圖。在這些步驟之中有著許多的可能途徑。在中心直線途徑表示著最簡單的例子，亦即選擇方法、取得並處理樣品、將樣品溶解於適當溶劑、量測分析物的性質、計算結果，並評估分析結果之可信度。由於受到樣品之複雜性以及所選擇之方法等各項所影響，因此可能會需要不同的其他途徑。



1C-2 取得樣品

- 在定量分析中的第二個步驟是取得樣品。
- 當整體物質是大量而**非均質(heterogeneous)**時，欲獲得代表性樣品，的確是一件很費事的工作。
- 收集一份少量物質，且其組成能夠準確代表被取樣之整體物質的過程就稱為**取樣(sampling)**。
- **分析**乃是指量測已知樣品中，含有多少數量之指名物質的這個過程。
- 分析學者會**分析**樣品與**量測**物質。



1C-2 取得樣品

- 由生物來源收集樣品，則是第二種的採樣問題類型。
- 無論取樣容易與否，在進行分析工作之前，分析操作者必須能確認實驗室樣品乃是足以代表整體。取樣通常是分析過程中最困難的一個步驟，也是最大的誤差來源。



1C-3 處理樣品

- 處理樣品是分析操作的第三個步驟。
- 在大多數的情況中，必須要以各種不同方式來處理樣品。處理樣品的第一步是製備實驗室樣品。
- 製備實驗室樣品
- 定義重複樣品
- 製備溶液：物理變化和化學變化



定義重複樣品

- 當以同樣時間和同樣方式對幾乎相同數量的物質進行分析時，該物質的每一部分就稱為**重複樣品**，或者**複製樣品**。



1C-4 去除干擾物

- 一旦將樣品溶於溶液中，且將分析物轉換成適合測量步驟的化學形式時，下一個步驟就是從樣品中，除去會干擾測量過程的物質。
- 在分析工作中，會增強或調制（減少）待測數值，而產生誤差的物種，就稱為**干擾物**或者**干擾劑**。



1C-5 校正與量測濃度

- 所有分析結果都和分析物的物理性質或者化學性質的最後測量值 X 有關。這個性質必須隨著分析物濃度 c_A 而呈現出一種已知且具有再現性的變化現象。

$$c_A = kX$$

- 在大部分的分析工作中，測量 k 值是很重要的步驟，而稱之為**校正 (calibration)**。



1C-5 校正與量測濃度

- 包括分析物在內，樣品之所有組成物稱為**基質**，或者**樣品基質**。
- 僅能作用於一種分析物的技術或化學反應，稱為具有**特異性**。能夠作用於一些分析物的技術或化學反應，則稱為具有**選擇性**。
- **校正**乃是偵測分析物濃度與測量數值兩者間之比例關係的一種步驟。



1C-6 計算結果

- 由實驗數據計算分析物濃度通常是一件相對簡單的工作，特別是使用電腦時更是如此。



1C-7 藉由估計可信度來評估分析結果

- 未經過評估其可信度的分析結果是不完整的。當數據可能是任何數值時，實驗者必須對計算結果之不準度進行某些測量工作。
- 未確認其可信度之分析結果是不具有任何價值的。

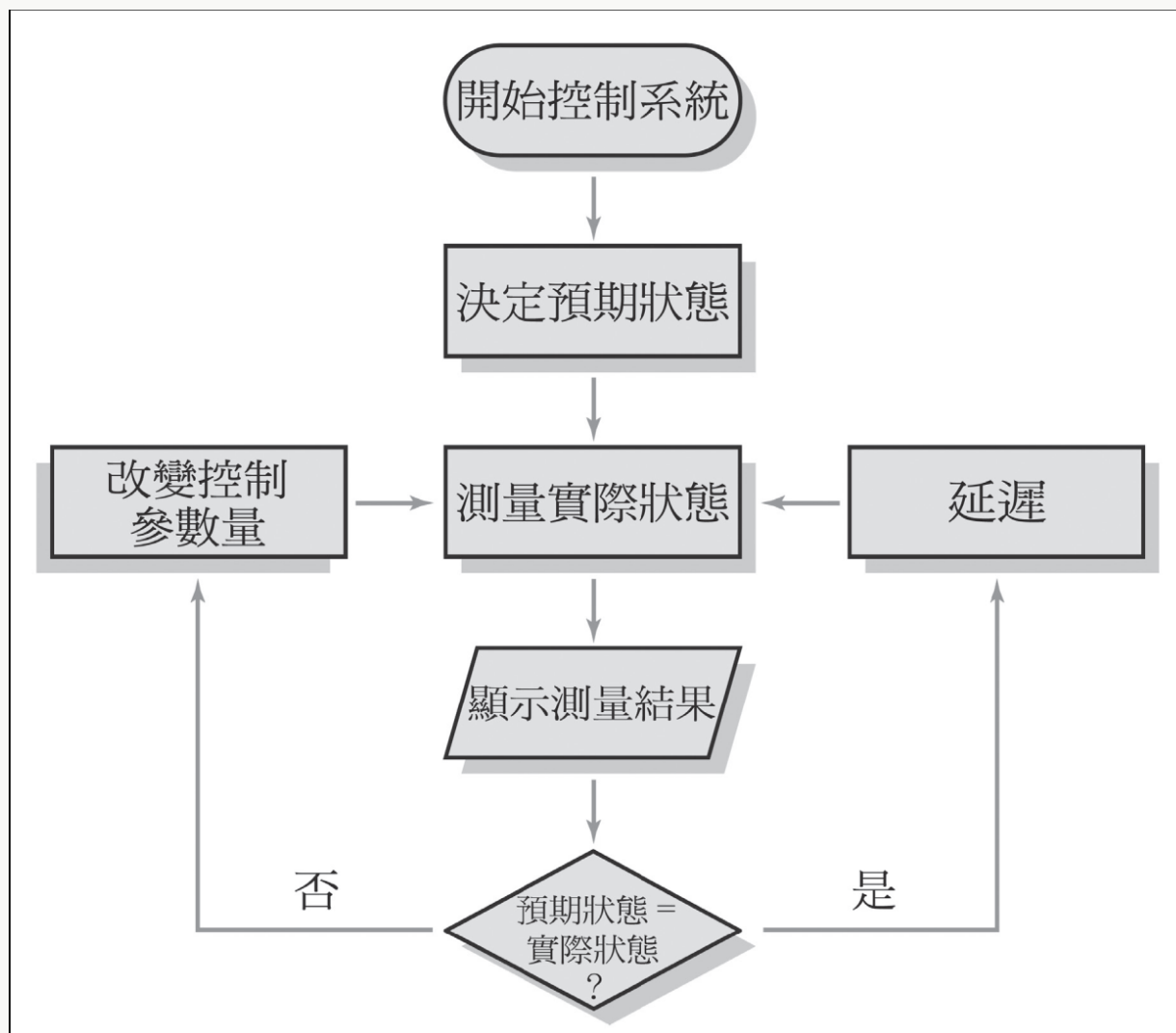


1D 化學分析中不可或缺的角色： 回饋控制系統

- 分析化學往往並非就是以其本身作為最後的目的，反而可能是更大型程序中的其中一部分。
- 化學分析只是所有的這些範例與許多其他例子中的一個測量元素。
- 監控過程的第一個步驟是測量實際狀態，接著將實際狀態與預期狀態加以比較。



1D 化學分析中不可或缺的角色： 回饋控制系統



1D 化學分析中不可或缺的角色： 回饋控制系統

- 這種連續測量與控制的過程，通常稱之為**回饋系統 (feedback system)**，而量測、比較與控制的循環，則稱為**回饋迴路 (feedback loop)**。



專欄1-1：死鹿：以分析化學解決毒物學問題之研究釋例

- 本專欄將敘述一個研究範例，亦即如何以定量分析方法來決定出引發肯德基州國立保育區之野外地帶所發生的白尾鹿族群死亡事件的藥劑種類。



專欄1-1：死鹿：以分析化學解決毒物學問題之研究釋例

• 問題

- 意外開始於公園巡邏隊員在肯德基州西部的湖間地國家保育區的池塘邊發現了死亡的白尾鹿。
- 巡邏隊員發現了兩隻死鹿。化學家前往死屍地點，他和巡邏隊員一起將鹿屍用卡車載回到獸醫診療實驗室。
- 他們懷疑曾經噴灑過除草劑。



專欄1-1：死鹿：以分析化學解決毒物學問題之研究釋例

- 常用的除草劑成分為三氧化砷、亞砷酸鈉、甲基砷酸一鈉鹽與甲基砷酸二鈉鹽等不同形式之砷化物的其中任何一種。最後一種化合物是甲基砷酸的二鈉鹽， $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ ，它容易溶解於水中，因此是許多除草劑中的有效成分。
- 甲基砷酸二鈉鹽的除草活性是因為它會與胺基酸之半胱胺酸中的硫醇 (S—H) 官能基作用。
- 他們收集了褪色枯萎之乾草，並與來自鹿隻器官的樣品做比較。



專欄1-1：死鹿：以分析化學解決毒物學問題之研究釋例

- **選擇方法**

- 在官方分析化學家協會的刊物中，可以查到定量偵測生物樣品中砷含量的流程。

- **處理樣品：取得代表性樣品**

- 回到實驗室之後，將鹿屍解剖，取出腎臟來分析之。

- **處理樣品：製備實驗室樣品**

- 將每一塊腎臟切片之後，並用高速攪拌器予以均質化。

- **處理樣品：定義重複樣品**

- 對每一隻鹿的均質化組織，都取出三份各 10 g 的樣品



專欄1-1：死鹿：以分析化學解決毒物學問題之研究釋例

- 進行化學反應：溶解樣品

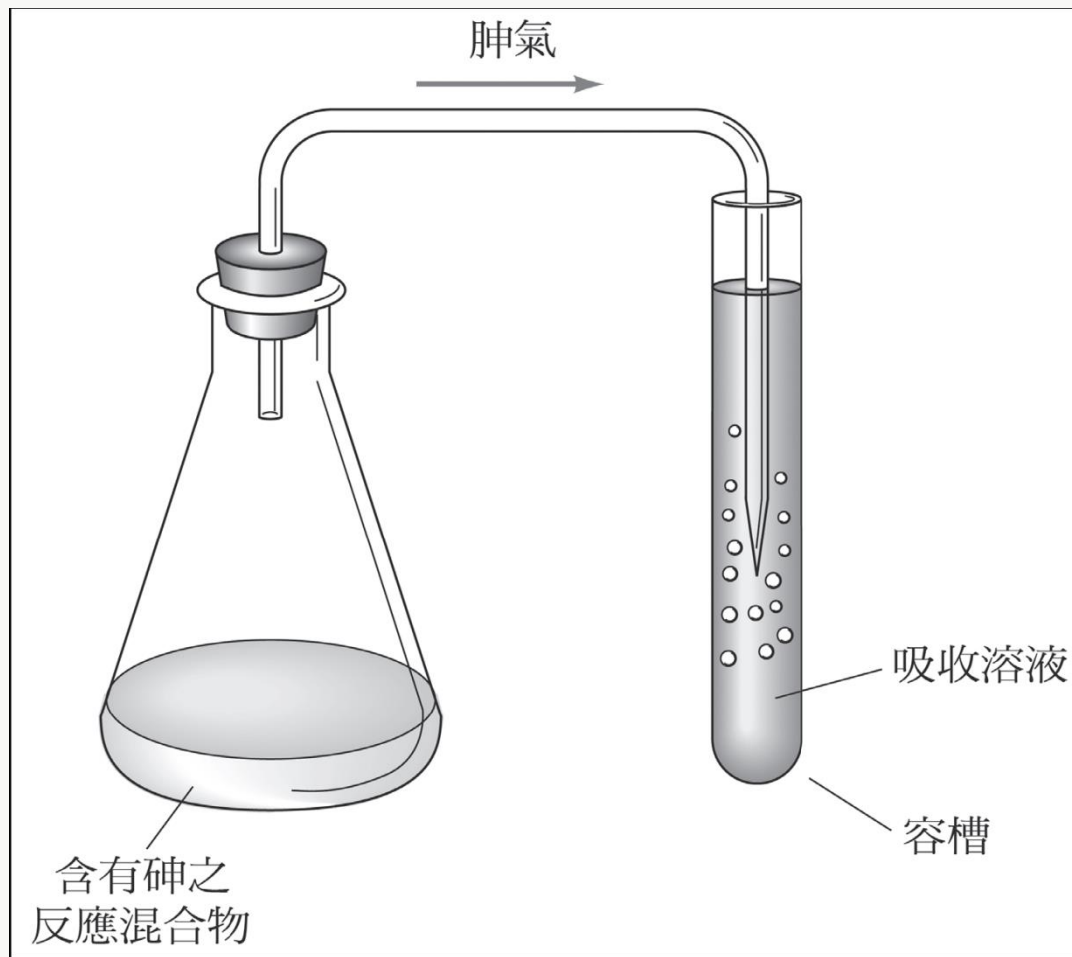
- 為了取得分析物的水溶液以供分析使用，需要將樣品在空氣中予以**乾式灰化 (dry ashing)** 直到它的有機基質轉變成二氧化碳和水。

- 去除干擾物

- 當 H_3AsO_3 溶液以鋅處理時，可以將其轉換成有毒而無色的氣體胂(AsH_3)，而將砷與其他會干擾分析工作的物質予以分離開。

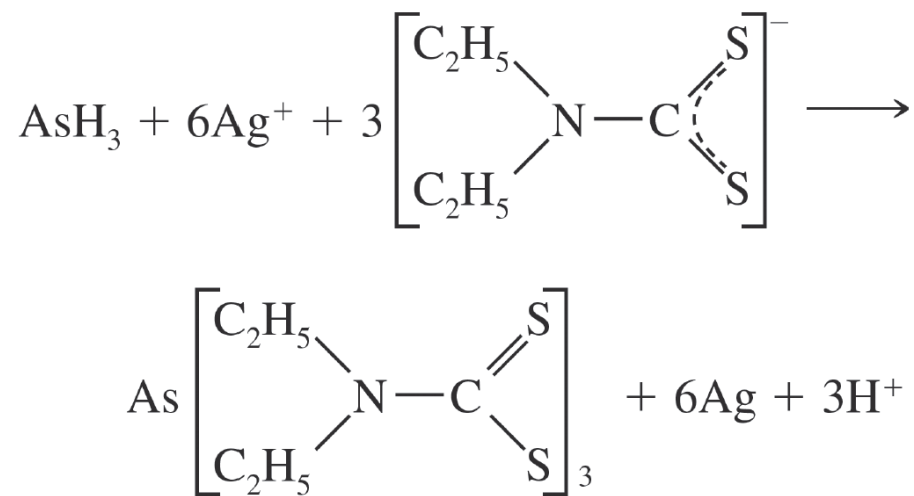


專欄1-1：死鹿：以分析化學解決毒 物學問題之研究釋例-圖1F-1



專欄1-1：死鹿：以分析化學解決毒物學問題之研究釋例

- 整個反應在錐形瓶中進行，而其瓶口裝有塞子和玻璃導管，可以將肺氣體收集於如圖 1F-1 所表示之吸收溶液中。
- 當肺氣泡進入容槽中的溶液後，將與二乙基二硫代胺基甲酸銀鹽反應，而以下列反應形成紅色錯化合物：



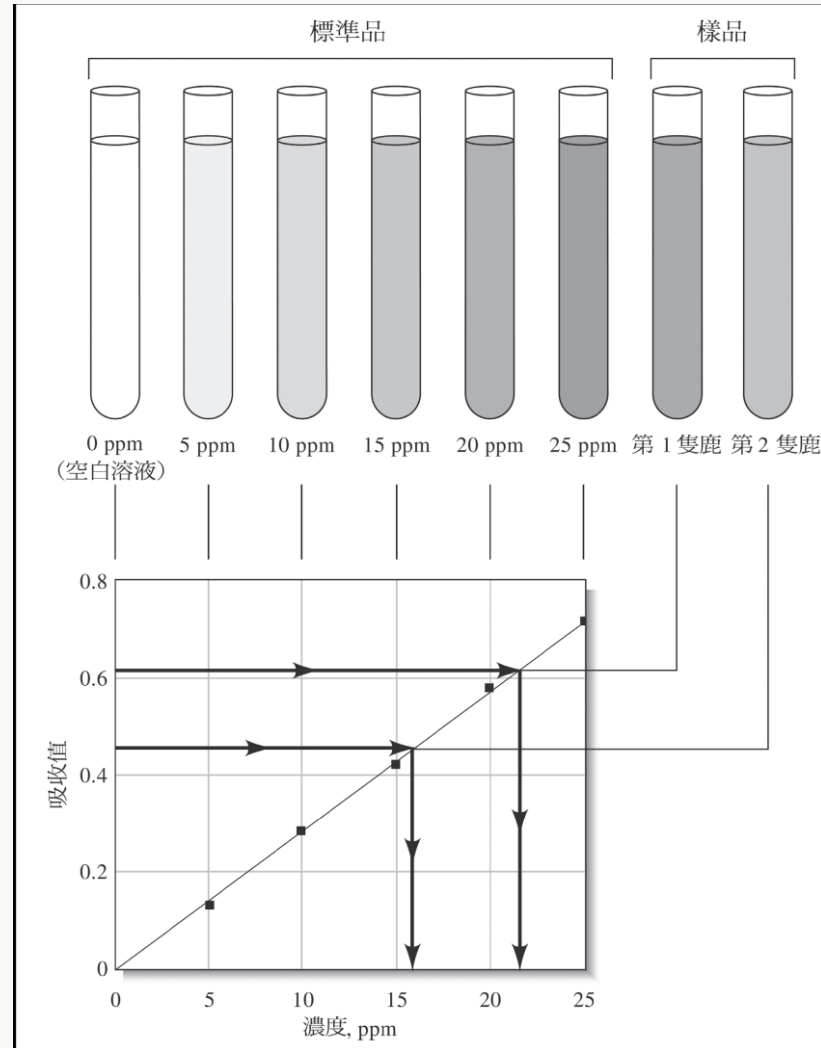
專欄1-1：死鹿：以分析化學解決毒物學問題之研究釋例

- 量測分析物的數量

- 使用稱為分光光度儀的儀器量測容槽中溶液所生成之紅色強度，可以偵測出每一份樣品中的砷含量。



專欄1-1：死鹿：以分析化學解決毒物學問題之研究釋例-圖1F-2



專欄1-1：死鹿：以分析化學解決毒物學問題之研究釋例

- 計算濃度值

- 首先可以由曲線中的吸收值縱軸，查到未知溶液的吸收值，接著在濃度值橫軸讀取出相對應的濃度值。由容槽至校正曲線的直線可知，兩隻鹿屍的砷濃度依序分別等於 16 ppm 和 22 ppm。



專欄1-1：死鹿：以分析化學解決毒物學問題之研究釋例

- 確認數據的可信度

- 將標準品數據予以最小平方差分析法處理之後，可以在各數據點之間取得最佳直線，同時也可以計算出未知物樣品的濃度值，以及它們的不準度與可信界限。

- 結論

- 在這次分析工作中，化學反應生成深色產物可以證明兩件事，即確認砷的可能存在性，以及對鹿屍和草中的砷濃度提供一個可靠的估計值。



專欄1-1：死鹿：以分析化學解決毒物學問題之研究釋例

- 專欄 1-1 的這個研究範例說明了，化學分析方法如何應用在辨識和偵測出環境中有害化學品的含量。在分析化學中，有許多方法和儀器可以在日常中應用於提供這類之環境及毒物學研究的重要訊息。

